

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE USED THEREFOR**

Patent Number: JP2002359002
Publication date: 2002-12-13
Inventor(s): TAKEHARA MASAHIRO; FUJII TAKASHI; KINOSHITA SHINICHI; UE MAKOTO
Applicant(s): MITSUBISHI CHEMICALS CORP
Requested Patent: ☐ JP2002359002
Application Number: JP20010162306 20010530
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-energy-density nonaqueous electrolyte secondary battery having a superior cycle characteristics and capacity retaining characteristics at high temperature, and having various types of battery characteristics over a wide temperature range and superior safety such as ignitability and to provide a nonaqueous electrolyte used therefor.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a negative electrode containing, at least, metallic lithium, a lithium alloy, or a material capable of occluding and releasing lithium, a positive electrode containing a material capable of occluding and releasing lithium, and the electrolyte formed by dissolving a lithium salt in a nonaqueous solvent. The nonaqueous solvent is mainly composed of lactone compound and this nonaqueous electrolyte secondary battery contains 0.1-10 wt.% of nitrogen-containing aromatic heterocycle compound.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-359002

(P2002-359002A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト^{*} (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

4/02

4/02

D 5 H 0 5 0

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-162306(P2001-162306)

(22) 出願日 平成13年 5 月30日 (2001. 5. 30)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 藤井 隆

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液

(57) 【要約】

【課題】 高温におけるサイクル特性、容量維持特性に優れ、かつ、広い温度範囲で各種電池特性や、発火性等の安全性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液を提供する。

【解決手段】 少なくとも、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、含窒素芳香族複素環化合物を 0. 1 ～ 1 0 重量%含有する非水系電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、含窒素芳香族複素環化合物を0.1～10重量%含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 含窒素芳香族複素環化合物が、ピリジン骨格、ピロール骨格、イミダゾール骨格、又はピリミジン骨格を持つ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 含窒素芳香族複素環化合物が、ピリジン、ピロール、1-メチルピロール、キノリン、イソキノリン、1-メチルイミダゾール及びピリミジンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、請求項1又は2に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 ラクトン化合物がγ-ブチロラクトンを含む、請求項1～3のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項5】 電解液中に、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイド、ビニルエチレンカーボネート、プロパンサルトン、フェニルエチレンカーボネート及び環状カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を0.1～10重量%含有する、請求項1～4のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項6】 リチウム塩が、 LiPF_6 及び LiBF_4 から選ばれる少なくとも1種の無機リチウム塩または LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_6(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 及び $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機リチウム塩である、請求項1～5のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項7】 ラクトン化合物がγ-ブチロラクトンを50重量%以上含有し、電解液中に、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイド、ビニルエチレンカーボネート、プロパンサルトン、フェニルエチレンカーボネート、無水コハク酸、無水マロン酸、無水マレイン酸及び無水フタル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を0.1～10重量%含有し、リチウム塩が LiBF_4 である、請求項1～6のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項8】 リチウムを吸蔵及び放出可能な負極材料が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.34nmの炭素質材料および/または、Sn、Si及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物および/またはリチウム合金からな

る、請求項1～7のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項9】 少なくとも、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極、並びにリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と組み合わせて使用するための二次電池用電解液であって、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなり、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、含窒素芳香族複素環化合物を0.1～10重量%含有することを特徴とする非水系電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液に関する。詳しくは特定の非水系電解液を使用することにより、高温におけるサイクル特性、重量維持特性に優れ、かつ、広い温度範囲で各種電池特性や、発火性等の安全性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウムを用いた非水系電解液二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、電気自動車、ハイブリッド自動車、ロードレベリング等のリチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い種々の電池特性の改善も要望されている。

【0003】その中でも、電気製品の小型化による廃熱の問題や屋外で使用される自動車・ロードレベリング等においては、使用環境が温度が上昇しやすい環境であることから、従来よりも高い温度領域での電池性能の向上が重要な課題となっている。現在、正極には、活物質として LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 等の金属酸化物塩が、負極には、金属リチウムの他、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料や、Sn、Si等の金属酸化物材料といったリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な化合物を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。

【0004】現在、これら非水系電解液二次電池においては、40℃以上の高い温度領域においてサイクル特性の低下が起こるという問題がある。この問題を解決するため、添加剤を加えた電解液を用いてサイクル特性の向上を目指した検討が行われ、報告されており、例えば2-エチルピリジン(表面技術46巻12号1187項1995年)、α-ピコリン、β-ピコリン及びγ-ピコリン(特開平7-105977号公報)、キノキサリン、インドール、2,3-ルチジン、N-メチルピラゾール、フェナジン、フトラジン、ピリダジンの様な含窒素有機化合物(特開平9-204932号公報)がそれぞれ開示されている。

【0005】現在、上述した非水系電解液二次電池の電解液の主溶媒としては、その誘電率の高さからエチレン

カーボネートが多用されている。しかし、エチレンカーボネートは、凝固点が高く、単独では室温で固体であり、また粘度も高い為、溶媒としてエチレンカーボネートを用いた電解液は副溶媒としてジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートなどの低粘度溶媒を混合した混合溶媒として用いられている。しかし低粘度溶媒は一般に沸点が低く、誘電率もまた低い為、大量に添加すると、リチウム塩の解離度が低下して電解液の性能が低下するほか、溶媒の揮発による塩の析出や、引火点が低下する等の安全性面での問題があり、逆に少量しか添加しないと低温での電気伝導率及び粘度の面で問題がある。

【0006】一方、γ-ブチロラクトン等のラクトン化合物は、エチレンカーボネートには劣るものの誘電率が十分に高い上に、凝固点も低く、粘性も低い為、低粘度溶媒と混合することなく十分な電解液性能を発揮することができ、結果としてエチレンカーボネートと低粘度溶媒を混合した溶媒を用いた電解液と比較して遜色ない性能を示すことができる優れた溶媒である。

【0007】この為、主溶媒としてγ-ブチロラクトンを用いた電解液において、副溶媒として15～35容量%程度のエチレンカーボネートを含む電解液と、それを用いた非水系電解液二次電池が提案されている(特開平11-31525号公報)。しかしながら、γ-ブチロラクトンを用いた電解液は、エチレンカーボネート及び低粘度溶媒を混合した溶媒を用いた電解液と比較してさらに、サイクル特性の低下が大きく、用いない系にもまして改善が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非水溶媒としてラクトン化合物を使用する非水系電解液二次電池において、高温時におけるサイクル特性が高く、かつ、広い温度範囲で各種の電池特性や、発火性等の安全性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、ラクトン化合物を主体とする非水溶媒を用いる非水系電解液二次電池の電解液として、含窒素芳香族複素環化合物を含有する電解液を使用することにより、上記化合物を用いなかった場合と比較して、高温時のサイクル特性を向上させ、かつラクトン化合物を主体とする非水溶媒を用いる非水系電解液二次電池が本来持つ、発火性等が少ないという安全性を損なわないことを見いだして本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち本発明の要旨は、少なくとも、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチ

ウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、含窒素芳香族複素環化合物を0.1～10重量%含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0011】本発明の他の要旨は、少なくとも、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極、並びにリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と組み合わせて使用するための二次電池用電解液であって、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなり、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、含窒素芳香族複素環化合物を0.1～10重量%含有することを特徴とする非水系電解液、に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明は、少なくとも、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成され、上記非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒である非水系電解液二次電池において、該非水溶媒が含窒素芳香族複素環化合物を含有することを特徴とするものである。

【0013】ラクトン化合物溶媒は、Liイオンの解離度が高く、Liの解離度の面から好ましい上に、エチレンカーボネートに低粘度溶媒を混合した系に見られるような、低沸点で、揮発しやすく、塩の析出を起こしやすいこと、或いは揮発しやすい為に同時に引火性も高くなる等の安全性上の問題が起こらない。その為、非水溶媒中のラクトン化合物の含有量は、好ましくは60重量%以上であり、さらに好ましくは70重量%以上、最も好ましくは80重量%以上の範囲において十分な電池性能を示す非水溶媒の組み合わせを選択することが好ましい。

【0014】本発明における、ラクトン化合物としては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-カプロラクトン、ε-カプロラクトン等が挙げられるが、上記のような問題点がより少ないとの理由から、非水溶媒中のラクトン化合物がγ-ブチロラクトンを少なくとも60重量%含むことがさらに好ましい。

【0015】本発明に用いられる含窒素芳香族複素環化合物は、環内に窒素原子を一つ以上含む芳香族複素環を構造の一部に有する化合物であり、単環式でも複環式でもよく、複環式にあつては、窒素原子を含む環が一つ以上芳香族環であればよい。また、本発明の効果を阻害しない限り置換基を有していてもよい。含窒素芳香族複素環化合物の具体例としては次のようなものが挙げられる。

(1) 窒素原子を1個含む六員環芳香環骨格(ピリジン骨格)を持つ化合物

具体的には、例えば、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、1,7-フェナントロリン、1,10-フェナントロリン、4,7-フェナントロリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-アセチルピリジン、3-アセチルピリジン、4-アセチルピリジン、2-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルピリジン等。

(2) 窒素原子を2個含む六員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、3-メチルピリダジン、4-メチルピリダジン、3-アセチルピリダジン、4-アセチルピリダジン、3-フェニルピリダジン、4-フェニルピリダジン、2-メチルピリミジン、4-メチルピリミジン、5-メチルピリミジン、2-アセチルピリミジン、4-アセチルピリミジン、5-アセチルピリミジン、2-フェニルピリミジン、4-フェニルピリミジン、5-フェニルピリミジン、2-メチルピラジン、2-アセチルピラジン、2-フェニルピラジン等。

(3) 窒素原子を3個以上含む六員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、ベンゾトリアジン、4-メチル-1,2,3-トリアジン、5-メチル-1,2,3-トリアジン、4-アセチル-1,2,3-トリアジン、5-アセチル-1,2,3-トリアジン、4-フェニル-1,2,3-トリアジン、5-フェニル-1,2,3-トリアジン、1,2,4,5-テトラジン、3-メチル-1,2,4,5-テトラジン、3-アセチル-1,2,4,5-テトラジン、3-フェニル-1,2,4,5-テトラジン等。

(4) 窒素原子を1個含む五員環芳香環骨格(ピロール骨格)を持つ化合物

具体的には、例えば、ピロール、1-メチルピロール、1-ビニルピロール、2-メチルピロール、3-メチルピロール、1-フェニルピロール、1-ビニルピロール、1-アセチルピロール、インドール、1-メチルインドール、2-メチルインドール、3-メチルインドール、6-メチルインドール、カルバゾール、1-メチルカルバゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、1,2-ベンゾイソチアゾール、2,3-ベンゾイソチアゾール等。

(5) 窒素原子を2個含む五員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、イミダゾール、ピラゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、N-メチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、N-アセチルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、イソインダゾール、インダゾール、ベンゾフラザン等。

10 (6) 窒素原子を3個以上含む五員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、1H-1,2,3-トリアゾール、2H-1,2,3-トリアゾール、1H-1,2,4-トリアゾール、4H-1,2,4-トリアゾール、1,2,3,4-オキサトリアゾール、1,2,4,5-オキサトリアゾール、1,2,3,4-チアトリアゾール、1,2,4,5-チアトリアゾール、1-ベンゾトリアゾール、2-ベンゾトリアゾール、2H-1,2,3,4-テトラゾール、1-メチル-1H-1,2,3-トリアゾール、1-ビニル-1H-1,2,3-トリアゾール、1-アセチル-1H-1,2,3-トリアゾール、1-フェニル-1H-1,2,3-トリアゾール等。

【0016】これらの含窒素芳香族複素環化合物は、2種類以上を混合して用いてもよく、分離困難な混合物を分離せずに用いてもよい。また、それらの非水溶媒中の含有量は、0.01~10重量%であり、0.05~8重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。少なすぎると十分な皮膜を形成することができず、多すぎると皮膜生成に余剰となる分が電池特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0017】さらに、本発明の電解液には種々の添加剤、例えば従来公知の皮膜生成剤、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤等を混合して用いてもよい。例えば、従来公知の皮膜生成剤である、ビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート、エチレンサルファイド等の環状サルファイド、ビニルエチレンカーボネート等の不飽和炭化水素基を持つ環状飽和カーボネート、プロパンスルトン等の環状スルトン、フェニルエチレンカーボネート及び無水コハク酸、無水マロン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の環状カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を、電解液中に0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%、含有していると、容量維持特性、サイクル特性が良好である。

【0018】本発明で使用する電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については、電解液の溶質として使用し得るものであれば特に限定はされないが、その具体例としては、例えば次のようなものが挙げられる。

50 (1) 無機リチウム塩: LiPF₆、LiAsF₆、Li

BF_4 、 LiTaF_6 、 LiAlF_4 、 LiAlF_6 、 LiSiF_6 等の無機フッ化物塩、 LiClO_4 等の過ハロゲン酸塩。

(2) 有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等の有機スルホン酸塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiBF_3 (10 (CF_3) 等の無機フッ化物塩の一部のフッ素原子をパーフルオロアルキル基で置換した塩、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ 、 $\text{LiB}(\text{OCOCF}_2\text{COO})_2$ 、 $\text{LiB}(\text{OCCOC}_2\text{F}_4\text{COO})_2$ 等のリチウムテトラキス(パーフルオロカルボキシレート)ボレート塩。

【0019】これらの溶質は2種類以上を混合して用いてもよい。これらの中で、溶解度、イオン解離度及び電気伝導率特性の各面から見て、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 及び $\text{LiB}(\text{OCOCF}_2\text{COO})_2$ がより好ましく、 LiPF_6 及び LiBF_4 がさらに好ましい。特に、誘電率25以上の非水溶媒としてγ-ブチロラクトンを60重量%以上含む非水溶媒を選択した場合には、 LiBF_4 がリチウム塩全体の50重量%以上であることが好ましい。

【0020】本発明の電解液中の溶質のリチウム塩の濃度は、0.5～3モル/リットルであることが望ましい。濃度が低すぎると、絶対的な濃度不足により電解液の電気伝導率が不十分となり、濃度が濃すぎると、粘度上昇の為に電気伝導率が低下し、また低温での析出が起りやすくなる為、電池の性能が低下し、好ましくない。

【0021】本発明の二次電池を構成する負極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る材料を含むものであれば特に限定されないが、その具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料、金属酸化物材料、更にはリチウム金属及び種々のリチウム合金が挙げられる。これらの内、炭素質材料として好ましいものは種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料である。

【0022】これらの黒鉛材料は学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が通常、0.335～0.34nm、より好ましくは0.335～0.337nmであるものが好ましい。これら黒鉛材料は、灰分が通常、1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下

で、かつ学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)が30nm以上であることが好ましい。更に結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上の方がより好ましく、100nm以上であるものが最も好ましい。

【0023】また、黒鉛材料のメジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常、1～100μm、好ましくは3～50μm、より好ましくは5～40μm、更に好ましくは7～30μmである。黒鉛材料のBET法比表面積は、通常、0.5～25.0m²/gであり、好ましくは0.7～20.0m²/g、より好ましくは1.0～15.0m²/g、更に好ましくは1.5～10.0m²/gである。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580～1620cm⁻¹の範囲のピークP_A(ピーク強度I_A)及び1350～1370cm⁻¹の範囲のピークP_B(ピーク強度I_B)の強度比R=I_B/I_Aが通常、0～0.5、1580～1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が26cm⁻¹以下、好ましくは25cm⁻¹以下であるのがより好ましい。

【0024】またこれらの炭素質材料にリチウムを吸蔵及び放出可能な他の負極材を混合して用いることもできる。炭素質材料以外のリチウムを吸蔵及び放出可能な負極材としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba等の金属とLiの合金、またはこれら金属の酸化物等の金属酸化物材料、並びにリチウム金属が挙げられるが、好ましくは、Sn酸化物、Si酸化物、Al酸化物、Sn、Si、Alのリチウム合金、金属リチウムが挙げられる。

【0025】これらの負極材料は2種類以上を混合して用いてもよい。これらの負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0026】電極の製造に結着剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0027】電極の製造に増粘剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スター

チ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

【0028】電極の製造に導電材を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0029】本発明の二次電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要な応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

【0030】正極用集電体の材質は、アルミニウム、タンタン、タンタル等の金属またはその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。本発明の二次電池に使用するセパレータの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布等を用いるのが好ましい。

【0031】少なくとも負極、正極及び非水系電解液から構成される本発明の二次電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0032】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明の具体的態様につき更に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

実施例1

γ-ブチロラクトンに2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジンを5重量%の割合で溶解し、更に乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行ったホウフッ化リチウム(LiBF₄)を1モル/リットルの割合で溶解して電解液を調製し、後記の方法にてコイン型セルを作製し、60℃において、充放電試験を繰り返し、一サイクル目の放電容量に対する、100サイクル目の放電容量

の比率を求めた。結果を表-1に示す。

実施例2

γ-ブチロラクトンにキノリンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例3

γ-ブチロラクトンにα-ピコリンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例4

γ-ブチロラクトンにピリダジンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例5

γ-ブチロラクトンに1、2、3-トリアジンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例6

γ-ブチロラクトンに1-メチルピロールを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

実施例7

γ-ブチロラクトンにピリジンを5重量%の割合で溶解し、更にビニレンカーボネートを5重量%の割合で溶解し、その上でLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例1

γ-ブチロラクトンに他の添加剤は加えずに、LiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例2

γ-ブチロラクトンにビニレンカーボネートを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例3

プロピレンカーボネートに、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0033】

【表1】

表-1

	放電容量の比率、%
実施例1	85
実施例2	81
実施例3	82
実施例4	82
実施例5	75
実施例6	74
実施例7	92
比較例1	61
比較例2	70
比較例3	動作せず

二次電池の評価

実施例における電解液及び二次電池の評価は以下のよう
に実施した。

【正極の作製】正極活物質として LiCoO_2 85重量%にカーボンブラック6重量%、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製、商品名KF-1000）9重量%を加えて混合し、N-メチルピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて正極とした。

【負極の作成】X線回折における格子面（002面）の d 値が 0.336nm 、晶子サイズ（ L_c ）が、 100nm 以上（ 264nm ）、灰分が0.04重量%、レー*

*ザー回折・散乱法によるメジアン径が $17\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $8.9\text{m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_A （ピーク強度 I_A ）および $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_B （ピーク強度 I_B ）の強度比 $R = I_B/I_A$ が0.15、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が 22.2cm^{-1} である人造黒鉛粉末（ティムカル社製、商品名KS-44）94重量%に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム（SBR）を固形分で6重量%となるように加え、ディスパーサーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて電極を作製し負極として用いた。

【コイン型セルの作製】正極、負極及び電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかして密封し、コイン型セルを作製した。

【コイン型セルの評価】 25°C において、充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 3.0V で 0.5mA 定電流で充放電試験を行い、100サイクルの充放電試験を行った。この時、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割った値を放電容量の比率と定義した。

【0034】

【発明の効果】本発明により、高温時のサイクル特性を向上させ、かつラクトン化合物を主体とする非水溶媒を用いる非水系電解液二次電池が本来持つ、発火性等が少ないという安全性を損なわずに、より性能の高い非水系電解液二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 木下 信一
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内
(72)発明者 宇恵 誠
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL02
AL03 AL06 AL07 AL08 AL12
AM03 AM07 DJ09 DJ17 HJ01
HJ02 HJ04
5H050 AA01 AA07 AA15 BA16 BA17
CA08 CA09 CB02 CB07 CB08
CB09 CB12 DA03 HA01 HA02
HA04